

MENU

SEARCH

INDEX

JAPANESE

**LEGAL
STATUS**

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **04-061934**
 (43)Date of publication of application : **27.02.1992**

(51)Int.Cl. **B01J 35/04**
B01D 53/36
B01J 23/78

(21)Application number :	02-167905	(71)Applicant :	RIKEN CORP
(22)Date of filing :	26.06.1990	(72)Inventor :	KADOYA SATOSHI MURAMATSU AKIRA ABE AKIRA YOSHIDA KIYOHIDE

(54) EXHAUST GAS PURIFYING MATERIAL AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance catalytic capacity by preparing an exhaust gas purifying material wherein a filter consists of two low and high density parts and the surface area of the wall surfaces of the pores in the filter at the low density part is set to a specific range.

CONSTITUTION: An exhaust gas purifying material is constituted by supporting a catalyst on a heat-resistant porous foam type filter and the filter consists of two parts, that is, a relatively low density part and the high density thin layer part formed on one side of the filter. The surface area of the wall surfaces of the pores in the filter at the low density part is set to 1-8m²/g. A ceramic layer may uniformly be formed to the inner surfaces of the pores in the filter. The exhaust gas-purifying material is prepared by eroding the interior of the filter by chemical treatment to increase the surface area of the wall surfaces of the pores in the filter and subsequently supporting the catalyst on the filter.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-61934

⑬ Int. Cl.⁵

B 01 J 35/04
B 01 D 53/36
B 01 J 23/78

識別記号

3 3 1 Z
C
A

庁内整理番号

2104-4G
8616-4D
8017-4G

⑭ 公開 平成4年(1992)2月27日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全8頁)

⑮ 発明の名称 排ガス浄化材及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-167905

⑰ 出 願 平2(1990)6月26日

⑱ 発 明 者	角 屋 聡	埼玉県熊谷市熊谷810番地 株式会社リケン熊谷事業所内
⑱ 発 明 者	村 松 暁	埼玉県熊谷市熊谷810番地 株式会社リケン熊谷事業所内
⑱ 発 明 者	阿 部 晃	埼玉県熊谷市熊谷810番地 株式会社リケン熊谷事業所内
⑱ 発 明 者	吉 田 清 英	埼玉県熊谷市熊谷810番地 株式会社リケン熊谷事業所内
⑲ 出 願 人	株式会社リケン	東京都千代田区九段北1丁目13番5号
⑳ 代 理 人	弁理士 高石 橋馬	

明 細 書

1. 発明の名称

排ガス浄化材及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 耐熱多孔性フォーム型フィルタ上に触媒を担持してなる排ガス浄化材において、前記フィルタは比較的低密度の部分と、フィルタの一方の側に形成された高密度の薄層部との二つの部分からなり、前記低密度の部分におけるフィルタ内の細孔の壁面の表面積が1～8m²/gであることを特徴とする排ガス浄化材。
- (2) 耐熱多孔性フォーム型フィルタ上に、触媒を担持したセラミック層を形成してなる排ガス浄化材において、前記フィルタは比較的低密度の部分と、フィルタの一方の側に形成された高密度の薄層部との二つの部分からなり、前記フィルタ内の細孔の内面に前記セラミック層が均一に形成されていることを特徴とする排ガス浄化材。

(3) 耐熱多孔性フォーム型フィルタ上に触媒を担持してなる排ガス浄化材を製造する方法であって、前記フィルタは比較的低密度の部分と、フィルタの一方の側に形成された高密度の薄層部との二つの部分からなり、前記フィルタの内部を化学的処理により侵食することによってフィルタ内の細孔の壁面の表面積を増大させ、次いで触媒担持処理を行うことを特徴とする排ガス浄化材の製造方法。

(4) 請求項3に記載の排ガス浄化材の製造方法において、前記フィルタの内部を侵食した後に、前記低密度の部分におけるフィルタ内の細孔の壁面の表面積が1～8m²/gとなっていることを特徴とする方法。

(5) 耐熱多孔性フォーム型フィルタ上に、触媒を担持したセラミック層を形成してなる排ガス浄化材を製造する方法であって、前記フィルタは比較的低密度の部分と、フィルタの一方の側に形成された高密度の薄層部との二つの部分からなり、前記フィルタの内部を化学的

処理により侵食することによってフィルタ内の細孔の壁面の表面積を増大させ、次いで前記フィルタ上に前記セラミック層をコーティングすることを特徴とする排ガス浄化材の製造方法。

- (6)請求項5に記載の排ガス浄化材の製造方法において、前記フィルタの内部を侵食した後に、前記低密度の部分におけるフィルタ内の細孔の壁面の表面積が $1 \sim 8 \text{ m}^2/\text{g}$ となっていることを特徴とする方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、排ガス浄化材及びその製造方法に関し、更に詳しくは触媒を担持したセラミックフィルタからなる排ガス浄化材、及びその排ガス浄化材の製造方法に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

近年、ディーゼルエンジンから排出される排ガス中の微粒子状物質(主として固体状炭素微粒子と液体又は固体状の高分子量炭化水素微粒子とか

らなり、パティキュレートと称される)や、 NO_x 、CO等が環境衛生上有害なものとして問題化している。特に、パティキュレートは、平均粒径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ で大気中に浮遊しやすいため、呼吸により人体内に取り込まれやすく、また最近の臨床試験結果では、発ガン性物質をも含んでいることが確認されている。

これらの有害物質を除去して排ガスを浄化するために、排気通路にフィルタを設け、そのフィルタに捕集されたパティキュレートを電気ヒータやガスバーナで焼却するか、あるいはフィルタに担持した触媒の作用でパティキュレートを自己燃焼させるとともに、他の有害物質を触媒を用いて酸化あるいは還元するシステムが用いられている。用いられる耐熱フィルタとしては、ハニカム型セラミックフィルタ、三次元網目構造を持つフォーム型セラミックフィルタ、スチールウール、ワイヤメッシュ等がある。

その中で、フォームフィルタはその内部に多数の連続した細孔を有し、細孔壁が三次元方向に形

成されている。そのため幾何学的表面積が大きく、細孔壁の表面積は一般に $0.3 \sim 0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ で、多量の触媒を担持することが可能である。また耐熱衝撃性も高い。

しかし、他の型のフィルタに比べてパティキュレートの捕集効率が低く、また細孔を小さくして細孔壁の密度を上げると、幾何学的表面積がさらに大きくなってパティキュレートの捕集効率は高くなる。しかし細孔壁の密度が高過ぎると、触媒をフィルタ内部に浸透させることが困難になる。そのため触媒の担持量が少なくなってしまう。またフィルタの通気抵抗が増大して圧力損失が大きくなってしまいうという問題もある。

それに対して、フォームフィルタの一方の側に高密度の薄層部を設けることによって、パティキュレートの捕集効率を高めることが提案されている(SAE Paper、No. 890787、1989年)。しかし、圧力損失が大きくなってしまいうという問題は解消されていない。

一方、触媒担持能力を増大させるために、三次

元構造のフォーム型フィルタ上にセラミックス等の無機物質の担体層を形成することによって触媒担持面積を大きくし、それによって触媒作用を高めることが、特開昭60-78640号において提案されている。

特開昭60-78640号に開示された排ガス浄化用触媒の製造方法においては、無機物質あるいは無機物質と触媒との混合物をスラリー化してフィルタ構造体上に被覆し、触媒担体層を形成することが開示されている。この方法はウオッシュコート法と称されるが、形成される触媒担体層の分散度が低く、担体の表面積を増大させるには不十分である。また、圧力損失の面でも不十分であった。

従って本発明の目的は、触媒の担持面積が大きいために触媒能が高く、しかも圧力損失を過大にすることなくパティキュレートを効率良く捕集することのできる排ガス浄化材、及びその排ガス浄化材の製造方法を提供することである。

(課題を解決するための手段)

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、

高密度の薄層部を有するフォームフィルタの内部を化学的処理により侵食することによって、フィルタ内部の表面積を増大させれば、触媒担持面積を大きくし、またパティキュレートを効率良く捕集することができることを発見し、本発明を完成した。

すなわち本発明の第一の排ガス浄化材は、耐熱多孔性フォーム型フィルタ上に触媒を担持しているものであって、前記フィルタは比較的低密度の部分と、フィルタの一方の側に形成された高密度の薄層部との二つの部分からなり、前記低密度の部分におけるフィルタ内の細孔の壁面の表面積が $1 \sim 8 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする。

また本発明の第二の排ガス浄化材は、同じく比較的低密度の部分と、一方の側に形成された高密度の薄層部とからなる耐熱多孔性フォーム型フィルタ上に触媒を担持しているものであって、前記フィルタ内の細孔の内面にセラミック層が均一に形成されていることを特徴とする。

また本発明の第一の排ガス浄化材の製造方法は、

耐熱多孔性フォーム型フィルタ上に触媒を担持させる方法であって、前記フィルタは比較的低密度の部分と、フィルタの一方の側に形成された高密度の薄層部との二つの部分からなり、前記フィルタの内部を化学的処理により侵食することによってフィルタ内の細孔の壁面の表面積を増大させ、次いで触媒担持処理を行うことを特徴とする。

さらに本発明の第二の排ガス浄化材の製造方法は、同じく比較的低密度の部分と、一方の側に形成された高密度の薄層部とからなる耐熱多孔性フォーム型フィルタ上に、触媒を担持したセラミック層を形成するにあたって、前記フィルタの内部を化学的処理により侵食することによってフィルタ内の細孔の壁面の表面積を増大させ、次いで前記フィルタ上に前記セラミック層をコーティングすることを特徴とする。

上記第二の製造方法において、触媒の担持は、セラミック層をコーティングした後に行ってもよいし、あるいは予め触媒活性種をセラミック層に含浸した後にセラミック層のコーティングをおこ

なってもよい。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のフォーム型フィルタは、高温の排ガスを濾過するものであるため、そのフィルタ形成材料としては、多孔性で耐熱性、特に耐熱衝撃特性の高いものを用いる。しかも必要なパティキュレート捕集性能を保有しつつ、圧力損失が許容範囲内であることが必要である。そのようなフィルタ形成材料としては、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、シリカーアルミナ、アルミナージルコニア、アルミナーチタニア、シリカーチタニア、シリカージルコニア、チタニアージルコニア、ムライト、コージュライト等のセラミックスが挙げられる。

フィルタの形状と大きさは、目的に応じて種々変更することができるが、一般に円筒形に形成され、その直径は $30 \sim 400 \text{ mm}$ 、長さは $50 \sim 300 \text{ mm}$ とするのが好ましい。圧力損失を小さくするには、長さを短くしたり、排ガス導入面を広くするのがよい。また必要に応じて、複数枚積層してもよい。

フィルタの排ガス入口側又は出口側のいずれか一方の面には高密度の薄層部が形成されている。そのため、背圧が高くなってもパティキュレートが外へ吹き飛ばされずに捕捉される。高密度薄層部の厚さは $5 \sim 2000 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、より好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

高密度の薄層部を形成する方法としては、いくつかあるが、以下の方法が特に好ましい。

(a) 所望の形状の型の底面にグリセリン、水、界面活性剤からなる離型剤を塗布し、この型にコージュライト等のスラリーを流し込み、型を分離し、乾燥後、焼成する方法。

(b) 均一なフィルタをまず形成し、有機バインダとコージュライト等の粉末を混合し、それをフィルタの一端面に塗布して乾燥し、焼成する方法。

このようにして高密度の薄層部を形成した後において、フィルタの内部には排ガスが通過できる微小な細孔が多数形成されている。低密度部分においては $60 \sim 90\%$ のポロシティ及び $3 \sim 400 \mu\text{m}$

のポアサイズを有する。一方、高密度の薄層部においては40~70%のポロシティ及び3~100 μm のポアサイズを有する。

次に、フィルタの内部を化学的処理により侵食して細孔壁を溶かし、細孔壁の表面積を増大させる。例えば、酸あるいはアルカリの水溶液にフィルタを浸漬して細孔壁面を溶かせば、細孔壁が拡大し、あるいは細孔壁に凹凸が形成されて面積が増大する。それには特にフッ酸を用いるのが好ましい。その場合、フッ酸水溶液の濃度や温度を調節して、フィルタ材料の溶出量を30重量%以下にするのが好ましく、より好ましくは1~8重量%溶出させる。溶出量が30重量%よりも多くなると細孔壁がやせ細ってしまうので、フィルタの強度が低下してしまう。

このようにしてフィルタ材の溶出処理を行うと、低密度部分においては、60~95%程度のポロシティ及び0.1~400 μm のポアサイズとなり、圧力損失を低減し、パティキュレート燃焼後の灰分の堆積を防止するのに最適である。また、細孔壁の表

面積は1~8 m^2/g となり、多量の触媒を担持することができる。一方、高密度薄層部においては、40~70%のポロシティ、及び3~100 μm 程度のポアサイズとなり、パティキュレートの捕集効率が良好となる。好ましいポアサイズは30 μm 以上である。

以上のように細孔壁面の表面積を増大させた後、フィルタ内に触媒活性種の炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物、塩化物などの水溶液を含浸する。次いで乾燥、焼成して、フィルタ上に触媒を直接担持させる。

あるいは、フィルタ上への触媒の直接担持を行う代わりに、アルミナ、シリカ、チタニア、チタニア-アルミナ、チタニア-シリカ等の微細なセラミック粒子を用いて、多孔質で表面積の大きいセラミックス層をフィルタ上にコーティングし、そのコーティング層上に触媒を担持させてもよい。それによって細孔壁の表面積はさらに大きくなり、触媒担持量を増大させることができる。セラミック層を形成するためには、後述するウオッシュコ

ート法やゾルーゲル法を用いることができるが、ゾルーゲル法を用いれば、セラミック層を細孔の内面に高い分散度で均一に形成することができるので、より好ましい。

ウオッシュコート法は、上記セラミック層を形成するセラミック粉末のスラリー中にフィルタを浸漬し、乾燥することによりフィルタにセラミック層をコーティングする方法である。この際、触媒を予め含浸したセラミック粉末を用いれば、一回の処理でセラミック層と触媒層を形成することができる。

一方、ゾルーゲル法は、以下に詳述するように2通りある。第一の方法は、セラミック層を形成する金属元素の有機塩（例えばアルコキシド）を含む溶液をフィルタにコーティングし、水蒸気等との接触により加水分解してゾル化し、さらにゲル化を行ってセラミックスの膜を生成させた後、乾燥、焼成し、最後に触媒活性種の担持を行う方法である。例えば、セラミック層としてアルミナ (Al_2O_3) を用い、これに触媒活性種を担持させ

る場合、まずAlのアルコキシド（例えば、 $\text{Al}(\text{O}-\text{iso C}_3\text{H}_7)_3$ ）のアルコール溶液に、 CH_3COOH 、 HNO_3 、 HCl 等の酸を加えたコーティング液を調製する。このコーティング液にフィルタを浸漬し、引き上げた後、水蒸気あるいは水と反応させてゾル化、さらにゲル化を行う。次いで、フィルタを乾燥、焼成すれば、フィルタの細孔内面にアルミナの膜が満遍なく均一に形成される。またコーティング液に水を加えて加水分解を行い、さらに酸あるいはアルカリを加えて透明なスラリーを調製し、これにフィルタを浸漬し、乾燥、焼成することにより、アルミナ層を形成することもできる。次に、フィルタに触媒活性種の炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物、塩化物などの水溶液を含浸して、再び乾燥、焼成し、触媒の担持を行う。

第二の方法は、セラミックスと触媒活性種をフィルタに同時にコーティングする方法である。例えば、まずAlアルコキシドのアルコール溶液に CH_3COOH 、 HNO_3 、 HCl 等の酸と、さらに触媒活性金属種の塩の水溶液とを加えて、コーティング液を

調製する。次いで、そのコーティング液にフィルタを浸漬した後、水蒸気あるいは水と反応させて加水分解によるゾル化、さらにゲル化を行う。その後、フィルタを乾燥、焼成し、触媒を担持したアルミナからなるコーティング層を形成する。

第二の方法において、触媒活性金属種の塩としては、水に溶解するものであれば、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物、塩化物など、どのような種類のものでも用いることができるが、触媒特性に従って選択するのがよい。また、アルコキシドのアルコール溶液中に触媒金属の塩を均一に分散させることを目的に、エチレングリコール等の分散剤を添加するのが好ましい。

また、第二のゾルーゲル法を低密度の部分にのみ適用して、高密度の薄層部には低密度の部分の触媒とは異なる種類の触媒の担持を、ゾルーゲル法、ウオッシュコート法あるいは光化学法等で行うこともできる。例えば、低密度の部分に触媒担持セラミック層を第二のゾルーゲル法によって形成する一方、高密度の薄層部には、セラミック粉

末に触媒を含浸法あるいは光化学法で担持させたもののスラリーをウオッシュコート法でコートする。あるいは、低密度の部分に触媒担持セラミック層を第二のゾルーゲル法によって形成する一方、高密度の薄層部には、セラミック層を第一のゾルーゲル法又はウオッシュコート法でコートした後、触媒活性種を含浸法あるいは光化学法で担持してもよい。

第一、第二のゾルーゲル法ともに、酸はゲル化の際の加水分解反応の触媒として添加するものである。しかし、酸の代わりにアルカリを添加しても、加水分解反応を促進することができる。

なお、以上においてセラミック層としてアルミナを例に説明したが、それ以外のセラミックスの場合でも、同様にゾルーゲル法によりコーティングすることができる。例えば、触媒活性種をチタニア (TiO_2) に担持させる場合は、Tiのアルコキシド (例えば、 $\text{Ti}(\text{O-isopropyl})_4$) を用い、上述のアルミナの場合と同様の方法で行う。その他の多孔質担体、例えば SiO_2 、 MgO 、 ZrO_2 、複合担体Al

$\text{}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 等を用いるときも同様である。

ゾルーゲル法によってセラミック層をコーティングした後の細孔壁の表面積は $10 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ となる。

ウオッシュコート法とゾルーゲル法のいずれにおいても、フィルタ内にコーティング液を滴漏なく行き渡らせるために、フィルタの一端から吸引しながら、他端からコーティング液を供給するのが好ましい。そのための装置の一例を第1図に示す。

第1図に示す装置は減圧容器14を有し、減圧容器14の天蓋を貫通して円筒状のフィルタホルダ13が取り付けられ、その上端にはコーティング液供給用のガイド16が接続されている。フィルタホルダ13は、処理するフィルタのサイズに応じたものを使用できるように、交換可能にしてある。フィルタホルダ13内にはシールリング15を介してフィルタ11が固定される。

減圧容器14内を、吸引口14aに接続した減圧ボ

ンプ (図示せず) で減圧しながらガイド16からコーティング液12をフィルタ11に供給する。コーティング液がフィルタ内を通過した後も充分吸引して、細孔内面での高分散を確認する。余剰のコーティング液はフィルタ内を通して減圧容器14の底部に貯えられる。この処理が終了したら、減圧容器14の最下部に設けられたドレンコック14bを開いて、その上に貯えられている余剰のコーティング液12を取り出し、次の使用に供する。

最後に、フィルタ11をフィルタホルダ13から取り外し、乾燥、焼成する。

乾燥前に、フィルタ内に残った余剰のコーティング液の排出とコーティング層の均一化及び高分散化を促進させるために、フィルタ内を減圧あるいは加圧するか、あるいは遠心分離法等を併用するのが好ましい。

本発明の排ガス浄化材に用いる触媒としては、(a)アルカリ金属元素と、(b)遷移元素と、(c)希土類元素とからなるものが好ましい。アルカリ金属元素としては、K、Na及びCsが好ましく、遷移元素

としてはCuが好ましく、また希土類元素としてはCe、Laが好ましい。なお、上記触媒中において、アルカリ金属元素、遷移元素及び希土類元素は、通常酸化物の状態で存在する。

〔実施例〕

本発明を以下の具体的実施例により、さらに詳細に説明する。

実施例 1

フィルタとして、市販のディーゼル排ガス用コージュライト製フォームフィルタを用いた。フィルタの形状は直径30mm、長さ25mmの円筒形で、密度0.55g/cc、平均細孔径300 μ m、気孔率75%であった。またフィルタ内部の比表面積は0.5m²/gであった。このフィルタの一方の端面に、上記方法(b)によりコージュライトと有機バインダの混合液を塗布した後、乾燥、焼成して、高密度の薄層部を形成した。薄層部の厚さは150 μ mであった。

上記フィルタを、1%濃度で20℃のフッ酸水溶液に30分間浸漬し、フィルタ材を1重量%溶出さ

せた。その結果、低密度部分におけるフィルタ内部の比表面積は3m²/gとなった。

次に、このフィルタにCe(NO₃)₃水溶液を含浸して、Ceをフィルタ重量に対して0.1%（重量%、以下同様）担持させた。さらにCuCl₂水溶液とK₂CO₃水溶液を含浸して、Cuを0.1%、Kを0.1%担持させた。

最後に、フィルタを700℃で3時間焼成した。

実施例 2

実施例1と同様にしてフィルタの一方の端面に高密度の薄層部を形成した後、フィルタをフッ酸水溶液に浸漬して溶出処理を行い、実施例1と同様に低密度部分において比表面積3m²/gとした。

一方、市販の γ -アルミナ粉末（平均粒径3 μ m）5重量部、アルミナ系バインダー10重量部及び水85重量部からなるスラリーを、室温で3時間攪拌した。

このスラリーに上記フィルタを浸漬した後、室温で12時間乾燥し、次いで500℃で3時間焼成した。それによって、フィルタの細孔内面にアルミ

ナ膜をコートし、最終的にアルミナ膜がフィルタ全体の10重量%になるまで浸漬、乾燥、焼成を繰り返した。

次いで、このフィルタに実施例1と同様にしてCe(NO₃)₃水溶液を含浸して、アルミナ膜の重量に対してCeを2.5%、CuCl₂水溶液を含浸してCuを10%、K₂CO₃水溶液を含浸してKを2.5%担持させた。最後に、フィルタを700℃で3時間焼成した。

実施例 3

実施例1と同様にしてフィルタの一方の端面に高密度の薄層部を形成した後、フィルタをフッ酸水溶液に浸漬して溶出処理を行い、実施例1と同様に低密度部分において比表面積3m²/gとした。

このフィルタの一端から、チタニウムイソプロポキシドTi(0-iSO C₃H₇)₄のアルコール溶液にHClを添加したコーティング液をフィルタ内に供給した。所定の量を供給した後、このフィルタに水蒸気を通し、加水分解によってゾル化、さらにはゲル化を行い、乾燥し、最終的には500℃で3時

間焼成した。これによってフィルタ細孔内面に、均一にかつ高分散化TiO₂膜を、フィルタ重量に対して10重量%コートした。次いでこのフィルタに、CuCl₂水溶液、La(NO₃)₃水溶液及びCsNO₃水溶液を用いて、Cu、La、Csを各2.5%（フィルタ重量当たり）含浸した。

実施例 4

実施例1と同様にしてフィルタの一方の端面に高密度の薄層部を形成した後、フィルタをフッ酸水溶液に浸漬して溶出処理を行い、実施例1と同様に低密度部分において比表面積3m²/gとした。

一方、市販のアルミニウムイソプロポキシド(Al(0-iSO C₃H₇)₃)₃1モルに対してイオン交換水100モルを加え、pH2となるように調整した。次いで室温で2時間攪拌して加水分解を行った。さらにアルミニウムイソプロポキシド1モルに対して塩酸を0.3モル添加し、70℃に加熱しながら24時間攪拌し、透明なスラリーを調製した。

このスラリーに上記フィルタを浸漬し、2mm/minの速度で引き上げた。次いで、室温で乾燥後、

500℃で2時間焼成した。それによって、フィルタの細孔内面にアルミナ膜をコートし、最終的にアルミナ膜がフィルタ全体の5重量%になるまで浸漬、乾燥、焼成を繰り返した。

次いで、このフィルタに実施例2と同様の各種水溶液を含浸した後、焼成し、アルミナ膜の重量に対して、Ceを2.5%、Cuを10%及びKを2.5%担持させた排ガス浄化材を製造した。

実施例5

実施例1と同様にしてフィルタの一方の端面に高密度の薄層部を形成した後、フィルタをフッ酸水溶液に浸漬して溶出処理を行い、実施例1と同様に低密度部分において比表面積 $3\text{ m}^2/\text{g}$ とした。

一方、市販のγ-アルミナ粉末に、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液、 CuCl_2 水溶液及び K_2CO_3 水溶液を含浸した。次いで、この粉末を乾燥し、500℃で3時間焼成して、アルミナに対してCe、Cu及びKを各々10%担持させたアルミナ粉末を調製した。次に、この粉末を水100gに対して10gの割合で添加し、スラリーとした。

実施例1と同様の市販のフォームフィルタを用い、同じ方法で一方の端面に高密度の薄層部を形成した（低密度部分の比表面積 $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 、気孔率75%、高密度薄層部の厚さ $150\mu\text{m}$ ）。

フッ酸による溶出処理は行わずに、実施例3と同様にアルミニウムイソプロポキサイドを用い、フィルタ内にアルミナ膜を5重量%コートした。

次いで、このフィルタに実施例3と同様に各種水溶液の含浸と焼成を行い、アルミナ膜の重量に対してCeを2.5%、Cuを10%及びKを2.5%担持させた。

バティキュレート着火温度、 NO_x 除去率及び圧力損失の測定

実施例1～4及び比較例1、2の排ガス浄化材に、1時間当りフィルタ容積の10000倍に相当する量の模擬排ガスを通過させた。模擬排ガスの成分は、バティキュレート1重量部（対フィルタ重量）、 NO 800ppm、 H_2O 10%、 SO_2 100ppm、 O_2 10%であった。また、フィルタの高密度薄層部は気流の出口側になるように配置した。

このスラリーに上記フィルタを浸漬し、室温で12時間乾燥した後、700℃で3時間焼成した。それによってフィルタの細孔内面にアルミナ膜をコートし、最終的にアルミナ膜がフィルタ全体の10重量%になるまで浸漬、乾燥、焼成を繰り返した。

比較例1

実施例1と同様の市販のフォームフィルタを用い、同じ方法で一方の端面に高密度の薄層部を形成した（低密度部分の比表面積 $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 、気孔率75%、高密度薄層部の厚さ $150\mu\text{m}$ ）。

フッ酸による溶出処理は行わずに、実施例2と同様にアルミナ粉末のスラリーを用い、フィルタ内にアルミナ膜を10重量%コートした。この結果、低密度部分におけるフィルタ内部の比表面積は $80\text{ m}^2/\text{g}$ となった。

次いで、このフィルタに実施例2と同様に各種水溶液の含浸と焼成を行い、アルミナ膜の重量に対してCeを2.5%、Cuを10%及びKを2.5%担持させた。

比較例2

排ガスを $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で室温から700℃まで昇温しながら、 NO の減少量から NO の除去率を求め、また、 CO_2 の生成ピークからバティキュレートの着火温度を測定した。

また同時に、フィルタの前後における気流の圧力差を測定して圧力損失とした。

第1表

	着火温度 ($^\circ\text{C}$)	NO_x 除去 率 (%)	圧力損失 (mmAq)
実施例1	410	15	80
実施例2	390	20	150
実施例3	300	25	80
実施例4	380	22	90
実施例5	390	20	160
比較例1	410	15	200
比較例2	405	16	110

第1表からわかるように、本発明の排ガス浄化材を用いると、圧力損失を増大させることなく、バティキュレートは低温で着火し、 NO_x 除去率は向上した。

〔発明の効果〕

以上説明した通り、本発明の排ガス浄化材においては、フィルタの内部を化学的処理により侵食し、フィルタ材を溶出させることによって触媒担持面積を増大させている。そのため触媒能が高くなり、またフィルタの一方の端面に高密度の薄層部を形成しているにもかかわらず、圧力損失を過大にすることなく、パーティキュレートを効率良く捕集することができる。

また、フィルタ上に触媒担持用のセラミック層を形成すると触媒担持面積がさらに増大し、触媒作用がいっそう向上する。

4. 図面の簡単な説明

第1図はフィルタ内にコーティング液を供給するための装置を示す断面図である。

- 11・・・フィルタ
- 12・・・コーティング液
- 13・・・フィルタホルダ
- 14・・・減圧容器
- 14a・・・吸引口

- 14b・・・ドレンコック
- 15・・・シールリング
- 16・・・ガイド

出願人 株式会社リケン
代理人 弁理士 高石橋馬

第1図

